

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3832592 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 32 592.6
㉑ Anmeldetag: 24. 9. 88
㉒ Offenlegungstag: 29. 3. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C 09 K 5/00

C 09 K 15/06
C 09 K 15/02
C 09 K 15/30
C 09 K 15/32
C 23 F 14/02
C 23 F 15/00

DE 3832592 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Oppenlaender, Knut, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Mohr, Jürgen, Dr., 6718 Gruenstadt, DE; Liebold,
Gert, Dr., 6803 Edingen-Neckarhausen, DE; Frey,
Günter, Dr., 6701 Dannstadt-Schauernheim, DE

⑤4 Nitrit- und phosphatfreie Kühlstoffmischungen auf Glykolbasis

Kühlstoffmischungen auf Glykolbasis, die frei von Nitriten und Phosphaten sind, mit einem Gehalt an Alkalisalzen von C₄- bis C₁₆-Alkenylbernsteinsäuren und stabilisiertem Silikat sowie weiteren korrosionsinhibierenden Zusätzen.

DE 3832592 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft nitrit- und phosphatfreie Kühlstoffmischungen auf Glykolbasis mit einem Gehalt an Alkalisalzen von C₄- bis C₁₆-Alkenylbernsteinsäuren, Silikaten und Silikatstabilisatoren.

5 Moderne Kühlstoffe für Verbrennungsmotoren enthalten meistens Glykole (Ethylen- oder Propylenglykol) als Hauptkomponente. Im Kühlsystem werden sie mit Wasser verdünnt und sollen neben Frostschutz auch für eine gute Wärmeabfuhr sorgen. Glykol/Wasser-Mischungen sind allerdings bei den hohen Betriebstemperaturen von Verbrennungsmotoren sehr korrosiv, und deswegen müssen die verschiedenen Metalle und deren Legierungen, die im Automobilkühlsystem vorkommen, ausreichend vor Korrosion geschützt werden.

10 Diese Aufgabe übernehmen die verschiedenen Additive (Korrosionsinhibitoren), welche in Kühlstoffen enthalten sind, z. B. Alkalinitrate, Alkalinitrite, Alkalisilikate, Benzoate, Alkanolamine, Phosphate, Triazole, u. a., neben Natrium- oder Calciumhydroxid und Alkaliboraten, die für eine ausreichende Alkalireserve sorgen, zur Neutralisation von sauren Oxidationsprodukten.

Solche Kühlstoffmischungen sind allgemein bekannt und beispielsweise in Ullmann "Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 12, Seiten 205 ff. sowie Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3rd Ed. 1978, Bd. 3, Seiten 79 ff. beschrieben.

Nitrite gehören zu den wirksamsten Korrosionsinhibitoren gegen Eisen-Korrosion, können allerdings mit primären und sekundären Aminen unter Bildung von hochgiftigen Nitrosaminen reagieren. Dies kann insbesondere dann vorkommen, wenn verschiedene Kühlstoffqualitäten gemischt werden, was z. B. beim Nachfüllen im Autokühler der Fall sein kann.

Probleme kann es auch bei der Verwendung von Phosphaten geben, welche neben Eisen auch Aluminium durch Bildung von Deckschichten schützen können, und zwar dann, wenn das zugemischte Wasser eine hohe Härte aufweist. Die dabei ausfallenden Erdalkaliphosphate können zur Störungen durch z. B. schlechte Wärmezufuhr, Erosion oder sogar zu Kühlerverstopfungen führen.

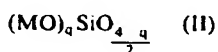
15 Die Aufgabe dieser Erfindung war somit Kühlstoffe herzustellen, die amin-, nitrit- und phosphatfrei sind und welche trotzdem die im Kühlsystem vorkommenden metallischen Werkstoffe ausreichend schützen.

Aus der DE-A1 34 40 194 sind Kühlflüssigkeiten bekannt, die zur Korrosionsstabilisierung Organosilan-Silikat-Copolymere enthalten. Die dort beschriebenen Kühlstoffmischungen benötigen jedoch Na-nitrit, das die oben angegebenen Nachteile hat.

30 In der DE-C2 29 43 963 ist weiter die Verwendung von Alkanolaminsalzen von C₈- und C₉-Alkenylbernsteinsäuren als wasserlösliche Korrosionsinhibitoren bekannt. Aus den vorstehend genannten Gründen ist jedoch der Einsatz von Aminsalzen in Kühlstoffmischungen problematisch und in der Praxis ausdrücklich nicht erwünscht.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man auf Phosphat und Nitritzusätze verzichten kann und die Formulierungen einen sehr wirksamen Korrosionsschutz aufweisen, wenn sie enthalten neben Ethylen- und/oder Propylenglykol und Wasser

- a) 1—5 Gew.-% der Alkalisalze von C₄- bis C₁₆-Alkenylbernsteinsäuren,
- b) 0,1—1 Gew.-% Silikate der allgemeinen Formel II



in der

45 M ein Alkalimetall und
q die Werte 0,4 bis 4

bedeutet,

- 50 c) 0,01—0,2 Gew.-% eines Silikatstabilisators,
- d) 0—0,5 Gew.-% Alkalinitrate,
- e) 0,05—0,2 Gew.-% Benzo- oder Tolutriazol,
- f) 0,5—2 Gew.-% Borax,
- g) 0,05—1 Gew.-% NaOH,
- 55 h) 0,01—0,15 Gew.-% einer Oligo- oder Polycarbonsäure mit einem Molgewicht von 1000 bis 100 000,

wobei alle Prozentangaben auf das in der Kühlstoffmischung enthaltene Glykol bezogen sind.

Unter Kühlstoffmischung im Sinne der Erfindung ist in der Regel die noch nicht mit Wasser vermischte silikathaltige Formulierung auf Glykolbasis zu verstehen.

60 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkalisalze von C₄- bis C₁₆-Alkenylbernsteinsäuren werden in an sich bekannter Weise erhalten, z. B. indem man in erster Stufe Maleinsäureanhydrid mit Alkenen mit 4 bis 16 C-Atomen umsetzt, z. B. bei Temperaturen von 120 bis 250°C und Drücken von 1 bis 20 bar, und nach beendeter Umsetzung die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte zweckmäßig durch Destillation abtrennt. Die entstandenen Alkenylbernsteinsäureanhydride werden anschließend durch Umsetzung mit einer basischen Alkalimetall-Verbindung, z. B. den Hydroxiden, Carbonaten oder Alkoholaten, in die Alkalisalze übergeführt. Als Alkene mit 65 4 bis 16 C-Atomen für die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid kommen z. B. in Betracht 1-Buten, Isobuten, 2-Buten, 1-Penten, 2-Methyl-1-buten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen sowie vorzugsweise die durch Oligomerisierung von Propylen erhältlichen C₆-, C₉-, C₁₂- und C₁₅-Alkene und die durch Oligomerisierung von C₄-Alkenen,

wie 1-Buten, Isobuten, erhältlichen C₈-, C₁₂- und C₁₆-Alkene, wobei die C₈-, C₉- und C₁₂-Alkene bevorzugt werden.

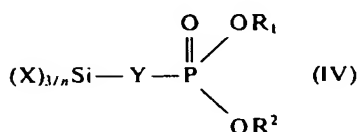
Als Alkalisalze der C₄- bis C₁₆-Alkenylbernsteinsäuren kommen die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsiumsalze in Betracht, wobei die Kalium- und insbesondere die Natriumsalze bevorzugt werden.

Als Silikate der allgemeinen Formel II kommen vor allem die in DE-A1 34 40 194 beschriebenen Silikate in Betracht, weshalb auf diese Publikation und deren Angaben Bezug genommen wird. Als Alkalimetall M kommt vor allem Kalium und insbesondere Natrium in Betracht.

Diese Silikate werden in an sich bekannter Weise erhalten, wie dies z. B. in J. S. Falcone jr. in Kirk-Othmer's Encyclopaedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Bd. 20, S. 864 beschrieben ist und worauf Bezug genommen wird.

Als Silikatstabilisatoren (c) kommen beliebige wirksame Verbindungen in Betracht, z. B. Stabilisatoren wie sie in DE-A-29 12 430 oder EP 00 61 694 beschrieben sind. Bevorzugt verwendet man als Stabilisatoren Phosphorsilizium-Verbindungen, wie sie aus der DE-A1 34 40 194 bekannt sind. Diese Verbindungen reagieren mit den Silikaten der Formel II unter Bildung von Organosilan-Silikat-Copolymeren.

Als geeignete organische Phosphor-Silizium-Verbindungen kommen im einzelnen solche der allgemeinen Formel IV



in Betracht, in der

Y einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylalkylengruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet und

n die Werte 1 oder 2 annehmen kann, wobei n=1 ist, x für eine OR₃-Gruppe, in der R³ eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder einen Acylrest mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, oder eine Aryl- bzw. Aralkylgruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen, und wenn n=2 ist, X ein Sauerstoffatom und R¹ ein Alkalimetall bedeuten und R² die oben genannte Bedeutung hat.

Die organischen Phosphor-Silizium-Verbindungen der oben genannten Formel IV (z. B. mit n=1) können nach bekannten Methoden hergestellt werden:

- a) Addition von Dialkylphosphiten an Alkenyltrialkoxysilane in Gegenwart von Radikalbildnern oder
- b) Umsetzung von Di- oder Trialkylphosphiten mit Halogenalkyltrialkoxysilanen.

Einige Vertreter dieser Verbindungsklasse sind bekannt und beispielsweise in J. Org. Chem. 25, 1191 (1960), DE-A2 22 19 983 und DE-A2 23 04 544 (Methode a)) sowie US-A 37 80 127 und US-A 38 16 550 (Methode b)) beschrieben. Weitere Verbindungen finden sich auch in dem Buch "Organosilicon Derivatives of Phosphorus and Sulfur" von S. N. Borisov, M. G. Voronkov und E. Ya. Lukavits, Plenum Press, New York—London 1971, Seite 94 ff.

Der Rest Y in der oben genannten Formel IV stellt, wie oben ausgeführt, einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylalkylengruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen dar.

Zweiwertige aliphatische Reste sind geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylengruppen, z. B. die Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Butylen-, Hexylen-, Methylpropylen-, Butenylen- oder Hexenylenengruppe.

Als cycloaliphatischer Rest ist beispielsweise die Ethylencyclohexylen- oder Propylencyclohexylenengruppe zu nennen.

Phenylalkylengruppen sind z. B. die Phenylmethylen- oder Phenylethylenengruppe.

Die bevorzugte Bedeutung von Y sind geradkettige oder verzweigte Alkylengruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei die Ethylen-, Propylen-, Butylen- und Isobutylenengruppe besonders bevorzugt sind.

Die bevorzugte Bedeutung von R³ in der Formel IV (n=1) sind Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

R¹ und R² in Formel IV (n=1) stehen vorzugsweise ebenfalls für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Wenn n=2 ist, bedeutet R¹ vorzugsweise Natrium oder Kalium.

Zu den organischen Phosphor-Silizium-Verbindungen der Formel IV mit n=2 gelangt man über die oben beschriebenen Phosphor-Silizium-Verbindungen der Formel IV mit n=1, die das Strukturelement (R³O)₃Si— aufweisen. Man erhält sie durch Umsetzung in wäßriger Alkalihydroxidlösung bei einer Temperatur von 70 bis 100°C über einen Zeitraum von 10 bis 20 Stunden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Phosphonoalkylsiloxane.

Die durch Reaktion der organischen Phosphor-Silizium-Verbindungen mit den Silikaten entstehenden Organosilan-Silikat-Copolymere können entweder in situ bei der Herstellung der Kühlstoff-Formulierung durch Reaktion der dort vorhandenen Alkalisilikate mit der organischen Phosphor-Silizium-Verbindung gemäß For-

mel IV im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 8 : 1 gebildet werden oder lassen sich auch vorher separat herstellen.

In diesem Fall wird das Alkalisilikat mit der organischen Phosphor-Silicium-Verbindung gemäß Formel IV in den entsprechenden Mengen versetzt und bei einer Temperatur von 30 bis 150°C, vorzugsweise 30 bis 80°C, in Glykol oder Wasser oder auch in einer Glykol-Wasser-Mischung über einen Zeitraum von 5 bis 10 Stunden gerührt. Das resultierende Organosilan-Silikat-Copolymere, dessen Silikat-Anteil im Bereich von ca. 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der beiden Reaktionspartner, liegt, kann dann zur Kühlstoffmischung, die die übrigen Komponenten enthält, gegeben werden.

Die Kühlstoffmischung kann dabei weitere an sich bekannte Korrosionsinhibitoren beispielsweise Borate, Nitrate oder Benzoate, Benzo- oder Tolutriazol sowie Antischaummittel oder andere Hilfsmittel enthalten (vgl. Ullmann, loc. cit.).

Als Oligo- oder Polycarbonsäuren, die den Kühlstoffmischungen in Mengen von 0,01 bis 0,15 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das in der Kühlstoffmischung enthaltene Glykol, zugesetzt werden, kommen beispielsweise Polyacrylsäure, Oligomaleinsäure, Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymere in Betracht. Die Oligo- oder Polycarbonsäuren weisen ein Molgewicht von 1000 bis 100 000, vorzugsweise 2000 bis 10 000, auf.

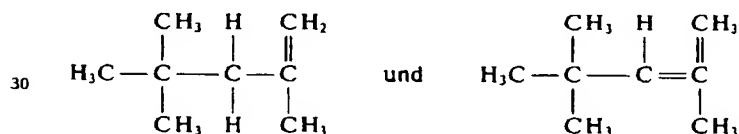
Zur Bereitung der Kühlmedien versetzt man die erfindungsgemäßen Kühlstoffmischungen mit Wasser und stellt so zweckmäßig 20- bis 50vol.-%ige wäßrige Lösungen her.

Die erfindungsgemäßen Kühlstoffmischungen bewirken sehr geringe Korrosion von Aluminium und zeichnen sich sowohl in unverdünntem Zustand als auch in wäßriger Lösung durch eine vorteilhafte Silikat-Stabilität aus.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

896 g Diisobuten, das hauptsächlich aus folgenden zwei Isomeren besteht



und 392 g Maleinsäureanhydrid werden 4 Stunden bei 190°C gerührt. Nicht umgesetzte Ausgangsprodukte werden abdestilliert. Das Reaktionsprodukt (hauptsächlich Octenylbernsteinsäureanhydrid) wird ebenfalls abdestilliert. Ausbeute: 82% der Theorie. Es wird anschließend mit wäßriger Natronlauge in das Di-Natrium-Salz übergeführt.

Beispiele 2 bis 5

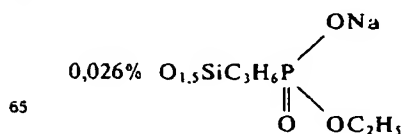
Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei jedoch anstelle von Diisobuten die in der folgenden Tabelle angegebenen Alkene mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt werden, wobei die Di-Natriumsalze der in der letzten Spalte der nachstehend aufgeführten Tabelle angegebenen Alkenylbernsteinsäuren erhalten werden:

Beispiel	Eingesetztes Alken	Di-Natriumsalz der
2	Isobuten	C ₄ -Alkenylbernsteinsäure
3	Triisobuten	C ₁₂ -Alkenylbernsteinsäure
4	Tripropylen	C ₉ -Alkenylbernsteinsäure
5	Tri-n-buten	C ₁₂ -Alkenylbernsteinsäure

Beispiel 6

Man bereitet eine Mischung aus

2,10% Di-Na-Salz der Octenylbernsteinsäure gemäß Beispiel 1
0,15% Na₂SiO₃ · 5 H₂O



0,10% Tolutriazol

0,155% NaOH 50%ig
 0,25% NaNO₃
 0,075% Polyacrylsäure (Molgewicht 4000)
 Rest Monoethylenglykol.

Beispiele 7 bis 10

Man verfährt wie in Beispiel 6 beschrieben, wobei jedoch in der jeweiligen Mischung anstelle des Di-Na-Salzes der Octenylbernsteinsäure gemäß Beispiel 1 die Di-Na-Salze der in der letzten Spalte der nachstehend aufgeführten Tabelle angegebenen Alkenylbernsteinsäuren eingesetzt werden:

Beispiel	Di-Na-Salz der
7	C ₄ -Alkenylbernsteinsäure gemäß Beispiel 2
8	C ₁₂ -Alkenylbernsteinsäure gemäß Beispiel 3
9	C ₉ -Alkenylbernsteinsäure gemäß Beispiel 4
10	C ₁₂ -Alkenylbernsteinsäure gemäß Beispiel 5

Anwendungstest

Im ASTM-Test 1384 (Glasware-Test) wurden folgende Formulierungen geprüft:

- A = 25vol.-%ige wäßrige Lösung der Mischung von Beispiel 6
 B = 25vol.-%ige wäßrige Lösung der Mischung von Beispiel 7
 C = 25vol.-%ige wäßrige Lösung der Mischung von Beispiel 8
 D = 25vol.-%ige wäßrige Lösung der Mischung von Beispiel 9
 E = 25vol.-%ige wäßrige Lösung der Mischung von Beispiel 10

In der Tabelle 1 werden die gemessenen Gewichtszunahmen oder -abnahmen (in g/m²) gemäß ASTM 1384 angegeben.

Tabelle 1

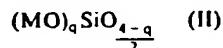
	Versuch A	Versuch B	Versuch C	Versuch D	Versuch E
Kupfer	-0,02	0,02	-0,03	-0,02	-0,05
Weichlot	-0,03	0,00	-0,04	-0,02	0,00
Messing	-0,07	0,04	-0,07	-0,01	-0,01
Stahl	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01	0,00
Grauguß	0,00	-1,70	-0,01	-0,01	-0,02
Gußaluminium	-0,08	-0,39	-0,07	-0,03	-0,05

Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäßen Formulierungen einen hervorragenden Schutz sowohl bei Grauguß als auch bei Gußaluminium bieten.

Patentansprüche

1. Kühltstoffmischungen auf Glykolbasis, die frei von Nitriten und Phosphaten sind, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an

- a) 1—5 Gew.-% der Alkalisalze von C₄- bis C₁₆-Alkenylbernsteinsäuren,
 b) 0,1—1 Gew.-% Silikate der allgemeinen Formel II



in der M ein Alkalimetall und q die Werte 0,4 bis 4 bedeutet,

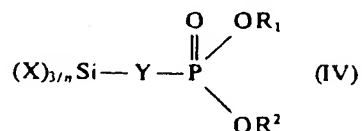
- c) 0,01—0,2 Gew.-% eines Silikatstabilisators,
 d) 0—0,5 Gew.-% Alkalinitrate,
 e) 0,05—0,2 Gew.-% Benzo- oder Tolutriazol,
 f) 0,5—2 Gew.-% Borax,
 g) 0,05—1 Gew.-% NaOH,
 h) 0,01—0,15 Gew.-% einer Oligo- oder Polycarbonsäure mit einem Molgewicht von 1000 bis 100 000,

DE 38 32 592 A1

wobei alle Prozentangaben auf das in der Kühlstoffmischung enthaltene Glykol bezogen sind.

2. Kühlstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) die Natrium-
salze der C₈-, C₉- und/oder C₁₂-Alkenylbernsteinsäure oder deren Gemisch enthält.

3. Kühlstoffmischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) Silikatstabilisatoren enthält der Formel



in der

Y einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylalkylengruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet und

n die Werte 1 oder 2 annehmen kann, wobei, wenn n=1 ist, X für eine OR₃-Gruppe, in der R³ eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder einen Acylrest mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, oder eine Aryl- bzw. Aralkylgruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen, und, wenn n=2 ist, X ein Sauerstoffatom und R¹ ein Alkalimetall bedeuten und R² die obengenannte Bedeutung hat.

STN Karlsruhe

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN
ACCESSION NUMBER: 1990-100248 [14] WPIDS
DOC. NO. CPI: C1990-044041
TITLE: New coolant mixt. based on glycol and free from nitride
and phosphate - contg. alkali alkenyl-succinate,
silicate, stabiliser etc. to prevent corrosion.
DERWENT CLASS: A97 E19 E34 G04 M14
INVENTOR(S): FREY, G; LIEBOLD, G; MOHR, J; OPPENLAEND, K;
OPPENLAENDER, K
PATENT ASSIGNEE(S): (BADI) BASF AG
COUNTRY COUNT: 4
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 3832592	A	19900329	(199014)*		6		<--
EP 361252	A	19900404	(199014)	GE			
JP 02120388	A	19900508	(199024)				
US 5064552	A	19911112	(199148)				
EP 361252	B1	19921119	(199247)	GE	8	C09K005-00	
DE 58902767	G	19921224	(199301)			C09K005-00	
CA 1338729	C	19961126	(199707)			C09K005-00	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 3832592	A	DE 1988-3832592	19880924
EP 361252	A	EP 1989-117199	19890918
JP 02120388	A	JP 1989-245393	19890922
US 5064552	A	US 1991-660267	19910226
EP 361252	B1	EP 1989-117199	19890918
DE 58902767	G	DE 1989-502767	19890918
		EP 1989-117199	19890918
CA 1338729	C	CA 1989-610349	19890905

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
DE 58902767	G Based on	EP 361252

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1988-3832592 19880924
REFERENCE PATENTS: DE 1154976; DE 1745923; DE 2943963; DE 3440194; EP
283806; US 4455248
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C09K005-00
SECONDARY: C09K015-06; C23F014-02; C23F015-00

THIS PAGE BLANK (USPTO)